



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ :</p> <p>C04B 28/02, 16/06, 40/00 // (C04B 28/02, 14:06, 14:20, 14:38, 16:06, 18:08, 20:10) (C04B 28/02, 14:06, 14:20, 14:38, 16:06, 18:14, 20:10)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/58468</p> <p>(43) Date de publication internationale: 18 novembre 1999 (18.11.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01145</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 mai 1999 (12.05.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/06092 14 mai 1998 (14.05.98) FR</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): BOUYGUES [FR/FR]; 1, avenue Eugène Freyssinet, F-78190 Saint-Quentin (FR). LAFARGE [FR/FR]; 61, rue des Belles Feuilles, F-75116 Paris (FR). RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHEYREZY, Marcel [FR/FR]; 125, Grande Rue, F-92310 Sèvres (FR). DUGAT, Jérôme [FR/FR]; 1, rue Alfred Nobel, F-78180 Montigny le Bretonneux (FR). BOIVIN, Sandra [FR/FR]; 16, rue Pascal, Les Trois Vallons, F-38080 L'Isle d'Abeau (FR). ORANGE, Gilles [FR/FR]; 7, villa du Bois Joli, F-95230 Soisy sous Montmorency (FR). FROUIN, Laurent [FR/FR]; 2, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay les Roses (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: PHELIP, Bruno; Cabinet Harle & Phelip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: CONCRETE COMPRISING ORGANIC FIBRES DISPERSED IN A CEMENT MATRIX, CONCRETE CEMENT MATRIX AND PREMIXES

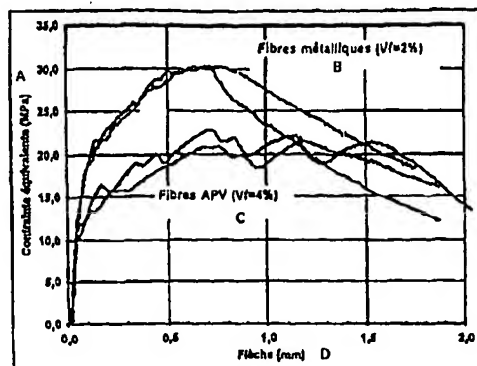
(54) Titre: BETON COMPORTANT DES FIBRES ORGANIQUES DISPERSEES DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE, MATRICE CIMENTAIRE DU BETON ET PREMELANGES

(57) Abstract

The invention concerns a concrete comprising organic fibres dispersed in a cement matrix. By combining a cement matrix with predetermined characteristics and organic fibres likewise with predetermined characteristics, in particular the size of the particles, the length and diameter of the fibres, by a synergistic effect between the matrix and the organic fibres, the behaviour of the concrete is improved both with respect to the occurrence of minute cracks and the propagation of large cracks. The figure is a graph resulting from four-point bend tests for metal fibre concrete mixes and organic fibre concrete mixes.

(57) Abrégé

L'invention concerne un béton comportant des fibres organiques dispersées dans la matrice cimentaire. En combinant une matrice cimentaire de caractéristiques déterminées et des fibres organiques également de caractéristiques déterminées, notamment la grosseur des particules, la longueur et le diamètre des fibres, par un effet de synergie entre la matrice et les fibres organiques, on améliore le comportement du béton à la fois vis-à-vis de l'apparition de microfissures et de la propagation de macrofissures. La figure est un graphique obtenu par des essais de flexion quatre points respectivement pour des bétons de fibres métalliques et des bétons de fibres organiques.



Flexion 4 points. Comparaison fibres APV et fibres acier dans une matrice béton
e/c = 0,2 - Mûrissement: 20°C / 28 jours
FOUR-POINT BEND, COMPARING POLYVINYL ALCOHOL FIBRES AND STEEL CORDS IN A CONCRETE MATRIX
WATER WEIGHT/TOTAL WEIGHT = 0.2 - CURING 20°C/28 DAYS

A...EQUIVALENT STRESS (MPa)
B...METAL FIBRES (V = 2%)
C...PVA FIBERS (V = 4%)
D...ARROW (mm)

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**BETON COMPORTANT DES FIBRES ORGANIQUES DISPERSEES DANS
UNE MATRICE CIMENTAIRE, MATRICE CIMENTAIRE DU BETON ET
PREMELANGES. »**

La présente invention a trait à un nouveau béton de fibres permettant de fabriquer des éléments de structures et ayant des propriétés supérieures à celles des éléments de la technique antérieure, notamment en ce qui concerne le comportement en tension (flexion et traction directe). Les fibres utilisées sont des fibres organiques.

Une analyse structurelle des bétons a montré que leurs propriétés mécaniques sont étroitement liées à la présence de défauts de structure. Plusieurs types de défauts de structure peuvent être observés dans ces bétons lorsqu'ils sont soumis à des charges mécaniques. Ils se différencient par leur taille.

A l'échelle la plus faible, on observe le défaut dit de microporosité du béton. Il s'agit de pores, dits capillaires, issus des espaces intergranulaires initialement présents dans la pâte fraîche. Leur taille varie entre 50 nanomètres et quelques micromètres.

A une échelle intermédiaire, on observe les défauts de microfissuration. Il s'agit de microfissures présentant des ouvertures allant de 1 à 100 micromètres. Elles sont non coalescentes, c'est-à-dire qu'elles ne forment pas un chemin continu à travers la structure. Elles sont principalement dues au caractère hétérogène du béton, les granulats présentant des propriétés mécaniques et physiques différentes de celles du liant/ciment. Elles apparaissent lors de chargement mécanique. Ce type de défaut est un responsable majeur des faibles propriétés mécaniques du béton en traction et de son caractère fragile.

A l'échelle supérieure, on observe les défauts de macrofissuration. L'ouverture de ces fissures varie de 100 μm à 1 mm. Ces fissures sont coalescentes.

On peut également observer des défauts majeurs de taille millimétrique qui sont dus à une mauvaise préparation du béton (air occlus, défauts de remplissage).

Des solutions ont été apportées soit pour diminuer la présence de ces différents défauts, soit pour atténuer leurs effets.

Ainsi, la microporosité a pu être partiellement contrôlée en diminuant le rapport en poids eau sur ciment, et en utilisant des fluidifiants. L'utilisation de charges fines, notamment à réaction pouzzolanique, a permis également de réduire la taille des micropores.

La microfissuration a, elle, été fortement réduite par:

- l'amélioration de l'homogénéité du béton, en limitant par exemple la taille des granulats à 800 μm ,
- l'amélioration de la compacité du matériau (optimisation granulaire et pressage éventuel avant et pendant la prise),
- des traitements thermiques après prise.

Quant à la macrofissuration, elle a été contrôlée par l'utilisation de fibres métalliques.

A titre de document illustratif de la technique antérieure, on peut citer la demande de brevet WO-A-95/01316. Elle consiste à contrôler le rapport des tailles entre des fibres métalliques et les éléments granulaires (sable, granulats). Ce béton de fibres amélioré comprend du ciment, des éléments granulaires, des éléments fins à réaction pouzzolanique et des fibres métalliques. Les éléments granulaires doivent présenter une grosseur de grain maximale D d'au plus 800 micromètres, les fibres doivent présenter une longueur individuelle l comprise entre 4 et 20 mm, et le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et D doit au moins être égal à 10.

Le béton obtenu présente un comportement ductile ou de pseudo-écrouissage en flexion.

On a également proposé à diverses fins des formulations de béton ou de mortier comportant des fibres organiques, éventuellement conjuguées à des fibres métalliques, comme cela est exposé par exemple dans la publication «Fibre reinforced cementitious composites» de A.BENTUR, S.MINDESS (Elsevier Applied Science, 1990).

L'état de la technique révèle que l'homme du métier qui cherche à formuler un béton de fibres est confronté à de multiples choix possibles de matières et de dosages, aussi bien en ce qui concerne la matrice cimentaire du béton que les fibres, en sorte que le problème reste toujours posé de formuler un béton qui présente des propriétés améliorées par rapport aux bétons existants et dont le coût ne soit pas rédhibitoire pour son utilisation effective dans l'industrie du bâtiment et des travaux publics.

Une réponse aux propriétés recherchées se situe au niveau de l'utilisation de fibres organiques à la place des fibres métalliques : accroissement de la ductilité notamment en traction, réduction des effets de corrosion, diminution

du poids des structures en béton fibré. On peut également citer une moins grande atténuation des signaux radioélectriques.

Un effet intéressant apporté par la présence de fibres de renforcement de type polymère est un comportement au feu amélioré des bétons fibrés.

5 Une autre voie complémentaire se situe au niveau de l'élimination des défauts précités, et notamment des microfissurations, car il a pu être observé que les mises en oeuvre décrites dans l'art antérieur servent principalement à éviter le développement des macrofissures et non des microfissures : les microfissures ne sont pas stabilisées et se développent sous l'effort.

10 La présente invention a pour objet un béton contenant des fibres organiques de renfort et possédant des propriétés améliorées par rapport aux bétons de la technique antérieure, notamment en tension (flexion et traction directe).

15 Un autre but de la présente invention est de fournir un béton dont l'écroutissage est amélioré au delà du premier endommagement en contrôlant la propagation des macrofissures. L'invention se propose ainsi d'accroître le domaine d'utilisation du béton au-delà du premier endommagement en conférant un comportement ductile au béton.

20 La figure 1 des dessins annexés est une courbe type de traction directe d'un béton à caractère ductile de la technique antérieure.

25 Dans le cas d'une rupture qui n'est pas de type fragile (fragile signifie ici que la rupture est brutale, non progressive), l'ingénieur qui conçoit une structure, comme celui qui la calcule ou doit en vérifier la sécurité, a besoin d'avoir accès à la loi de comportement du matériau, ou d'une caractéristique qui en rende compte. La ductilité du matériau correspond uniquement à la déformation non élastique qui se produit, en traction directe, avant le pic de contrainte A.

30 Pour illustrer l'intérêt de la ductilité, il suffit d'imaginer le comportement d'un tirant (une suspente, par exemple, encastrée à son extrémité supérieure), soumis à une force de traction croissante (des poids ajoutés à l'extrémité inférieure). Dès que cette force atteint la valeur du pic, la rupture intervient et elle est complète (dans l'essai de traction directe, d'ailleurs, la partie post-pic ne peut être observée que si l'essai est piloté en déformation).

La ductilité d'un matériau non élastique est caractérisée par l'ensemble de la courbe effort-déformation en traction simple, mais prise seulement jusqu'au pic. Elle peut aussi être définie comme le quotient de la déformation à

5 la rupture ε_A par la déformation élastique $\varepsilon_{el} = \varepsilon_B \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$ correspondant à la

contrainte de rupture (à condition que σ_A soit supérieur à σ_B) ; ce rapport est égal à celui du module élastique (pente de OB) divisé par le module sécant à la rupture (contrainte au pic divisée par déformation au pic, ou pente de OA).

10 La ductilité peut se décrire au moyen d'un coefficient de ductilité δ :

$$\delta = \frac{\varepsilon_A \cdot \sigma_B}{\varepsilon_B \cdot \sigma_A} \quad \text{si } \sigma_A \geq \sigma_B$$

$$\delta = 1 \quad \text{si } \sigma_A < \sigma_B$$

15 où ε_A = déformation au pic, et

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_B \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

avec ε_{el} = déformation qu'on aurait sous l'effort du pic en extrapolant élastiquement la déformation obtenue sous la contrainte de service.

20 Cette définition est parfaitement cohérente avec le comportement physique observé sur éprouvette (multifissuration) : lors de la formation de la première fissure, on atteint, localement, le pic B (qui n'est qu'un maximum local, ou partiel) dit de première fissuration, suivi d'une ouverture que l'on peut lire sur la figure 1 entre le premier pic B et le point C où la courbe remonte au-dessus de la valeur de ce pic ; à ce moment la première fissure se stabilise parce que la contrainte augmente à nouveau dans tout le volume tendu, jusqu'à l'apparition d'une seconde fissure, etc. Ce comportement est robuste, car il ne peut être que plus stable dans des volumes de taille plus grande.

30 Un autre but de la présente invention est d'augmenter le niveau de contrainte où apparaît le premier endommagement du béton (c'est-à-dire les microfissurations) et ainsi d'accroître le domaine d'utilisation du béton (comportement linéaire élastique).

35 Un autre but également de l'invention est d'améliorer, par un effet de synergie entre la matrice cimentaire et les fibres organiques, le comportement du béton à la fois vis à vis de l'apparition des microfissures et de la propagation de macrofissures.

On a découvert que les buts de l'invention étaient atteints avec un béton combinant une matrice cimentaire de caractéristiques déterminées et des fibres organiques également de caractéristiques déterminées.

Plus précisément, sous sa forme générale, l'invention a pour objet un
5 béton constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres organiques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres organiques :

(a) du ciment;

(b) des éléments granulaires ayant une grosseur de grain maximale D
10 d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm;

(c) des éléments fins à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires d'au plus 20 μm , de préférence d'au plus 1 μm ;

(d) au moins un agent dispersant

et répondant aux conditions suivantes :

(e) le pourcentage en poids de l'eau E par rapport au poids cumulé du
15 ciment (a) et des éléments (c) est compris entre 8 et 25% ;

(f) les fibres présentent une longueur individuelle l d'au moins 2 mm et un rapport l/ϕ , ϕ étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

(g) le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la grosseur de
20 grain maximale D des éléments granulaires est d'au moins 5,

(h) la quantité de fibres est telle que leur volume représente au plus 8 % du volume du béton après la prise.

Ainsi, grâce à une conception nouvelle du squelette granulaire et de sa relation avec les fibres de renforts, cette solution répond au problème posé
25 avec ce compromis propriétés mécaniques/rhéologie.

On ne change pas sensiblement les propriétés du béton selon l'invention, si on utilise également au sein de la matrice des éléments granulaires (b) de grosseur de grain dépassant 2 mm, mais dans une proportion qui ne dépasse pas 25% du volume de l'ensemble des constituants (a) + (b) + (c).

30 La présence de cette classe granulaire dans une telle proportion peut être considérée comme une charge qui ne participe pas aux performances mécaniques du matériau dans la mesure où:

- la taille de grain D50 de l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) est d'au plus 200 μm , de préférence d'au plus 150 μm , et

- le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la taille des grains D75 de l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) est d'au moins 5, de préférence d'au moins 10.

5 Par taille des grains D75 et D50, on entend respectivement les tailles des tamis dont le passant constitue respectivement 75% et 50% du volume total des grains.

L'invention concerne donc également un béton constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres organiques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant, outre les
10 fibres:

(a) du ciment;

(b) des éléments granulaires;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires d'au plus 1 μm , de préférence d'au plus 0,5 μm ;

15 (d) au moins un agent dispersant;

et répondant aux conditions suivantes:

(1) le pourcentage en poids de l'eau E par rapport au poids cumulé C du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24%;

20 (2) les fibres présentent une longueur individuelle l d'au moins 2 mm et un rapport l/ϕ , ϕ étant le diamètre des fibres, d'au moins 20;

(3) le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la taille de grain D75 de l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) est d'au moins 5, de préférence d'au moins 10;

25 (4) la quantité de fibres est telle que leur volume est au plus de 8% du volume du béton après la prise;

(5) l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) présente une taille de grain D75 d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm, et une taille de grain D50 d'au plus 150 μm , de préférence d'au plus 100 μm .

30 Les conditions (3) et (5) s'appliquent à tous les constituants solides (a), (b) et (c) confondus, hors fibres, et non pour chacun pris individuellement.

Dans une variante, une partie des fibres organiques est substituée par des fibres métalliques : on obtient alors un composite 'hybride' dont le comportement mécanique peut être adapté en fonction des performances recherchées (partie élastique et écrouissante / partie post-pic).

La présence de fibres organiques permet de modifier le comportement au feu du béton tel que défini précédemment.

En effet, la nature fusible de ces fibres permet, lors d'une élévation importante de température, de développer des chemins par lesquels la vapeur
5 ou l'eau sous pression peut s'échapper.

Les fibres organiques peuvent notamment être choisies parmi les fibres d'alcool polyvinylique (APV), les fibres de polyacrylonitrile (PAN), les fibres de polyéthylène (PE), les fibres de polyéthylène haute densité (PEHD), les fibres de polypropylène (PP), homo ou copo, les fibres de polyamide ou polyimide,
10 les fibres d'aramide, ou encore les fibres de carbone. Des mélanges de ces fibres peuvent également être utilisés. Les fibres de renfort utilisées par l'invention peuvent être choisies parmi les diverses fibres disponibles sur le marché et pouvant être classées dans l'une des trois catégories suivantes: les fibres non réactives à haut module, les fibres non réactives à bas module et les
15 fibres réactives. Les exemples illustratifs ci-après concernent notamment les fibres PEHD non réactives, dont le module est supérieur à celui de la matrice béton, les fibres polyamides (PA) non réactives, dont le module est inférieur à celui de la matrice béton et les fibres APV réactives avec la matrice béton.

Les renforts « hybrides » peuvent être réalisés par association de fibres
20 de natures et/ou de longueurs différentes. Les exemples illustratifs ci-après concernent notamment des fibres organiques APV courtes (6mm) et des fibres métalliques longues (13 mm) et montrent qu'un effet de synergie remarquable de renforcement est alors obtenu. D'autres exemples d'associations similaires sont les suivants:

25 fibres courtes APV ou PEHD (6 mm) et fibres longues APV (20 mm);
fibres courtes acier (5 mm) et fibres longues APV (20 mm).

Ces fibres organiques peuvent se présenter sous forme d'objet constitué soit de monobrin, soit de multibrins, le diamètre de l'objet allant de 10 microns à 800 microns. Les fibres organiques peuvent également être utilisées sous
30 forme de structures tissées ou non tissées ou de toron hybride (mélange de filaments).

La longueur individuelle des fibres organiques est de préférence comprise entre 5 et 40 mm.

La quantité de fibres est telle que leur volume est inférieur à 8%, et de
35 préférence à 5% du volume du béton après la prise.

Le rapport l/ϕ , ϕ étant le diamètre des fibres est d'au moins 20 et, de préférence d'au plus 500.

Les essais ont montré que même une quantité de fibres conduisant à un volume aussi faible que 1% pouvait être efficace, compte tenu de la formulation de la matrice, sans que cette valeur puisse être considérée comme une valeur limite.

De fait, les dosages utiles sont très dépendants de la géométrie des fibres, de leur nature chimique et de leurs propriétés mécaniques intrinsèques (module élastique, seuil d'écoulement, résistance mécanique).

Le recours à des mélanges de fibres de caractéristiques différentes permet d'adapter les propriétés du béton par rapport aux caractéristiques recherchées.

Avantageusement, la contrainte d'adhérence moyenne des fibres dans la matrice cimentaire doit être d'au moins 2 MPa, de préférence d'au moins 5 MPa, selon la nature des fibres.

Cette contrainte est déterminée par essai d'extraction d'une monofibre encastrée dans un bloc de béton, ainsi qu'il sera décrit ci-après.

Le niveau d'adhérence fibre/matrice peut être contrôlé par plusieurs méthodes que l'on peut mettre en oeuvre individuellement ou simultanément.

L'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par réactivité entre la fibre et la matrice cimentaire, réactivité qui peut être amplifiée par les traitements thermiques effectués sur le béton (cure) ou par des traitements de surface des fibres.

Selon une deuxième méthode, la contrainte d'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par introduction dans la composition d'au moins un des composés suivants : les composés de la silice comprenant majoritairement de la silice, du carbonate de calcium précipité, de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse, des phosphates, des latex, un tensioactif (démoussant, agent mouillant ou similaire) ou un mélange desdits composés.

Par composés de la silice comprenant majoritairement de la silice, on entend ici les produits de synthèse choisis parmi les silices de précipitation, les sols de silice, les silices de pyrogénéation (type aérosil), les silico-aluminates, par exemple le Tixosil 28 commercialisé par RHODIA Chimie, ou les produits obtenus par attaque de produits naturels type argile : les smectites, les silicates de magnésium, les sépiolites, les montmorillonites.

On utilise de manière préférée au moins une silice de précipitation.

Par silice de précipitation, on entend ici une silice obtenue par précipitation à partir de la réaction d'un silicate de métal alcalin avec un acide, en général inorganique, à un pH adéquat du milieu de précipitation, en particulier un pH basique, neutre ou peu acide.

En général, la quantité de silice de précipitation introduite est comprise entre 0,1 et 5 % en poids, exprimé en sec, par rapport à la composition totale du béton. Au delà de 5 %, on observe habituellement des problèmes de rhéologie lors la préparation du béton.

De préférence, la silice de précipitation est introduite dans la composition sous forme d'une suspension aqueuse. Il peut notamment s'agir d'une suspension aqueuse de silice présentant :

- une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % en poids,
- une viscosité inférieure à $4 \cdot 10^{-2}$ Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} ,
- une quantité de silice contenue dans le surnageant de ladite suspension à 7500 trs/min pendant 30 min de plus de 50 % du poids de la silice contenu dans la suspension.

Cette suspension est plus particulièrement décrite dans la demande de brevet WO-A-96/01787. La suspension de silice Rhoximat 60 SL commercialisée par RHODIA Chimie convient particulièrement pour ce type de béton.

Avantageusement, la matrice du béton contient également des constituants capables d'améliorer la ténacité de la matrice, choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique comprise entre 2,5 et 35% du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments pouzzolaniques (c). De préférence, la ténacité de la matrice est d'au moins 15 J/m^2 , avantageusement d'au moins 20 J/m^2 .

Par "matrice cimentaire", on désigne la composition cimentaire durcie hors fibres.

Les éléments granulaires sont essentiellement des sables fins ou des mélanges de sables fins, tamisés ou broyés, pouvant avantageusement comprendre des sables siliceux, en particulier de la farine de quartz.

La grosseur maximale D de ces éléments est de préférence d'au plus 1 mm ou d'au plus 500 μm .

Ces éléments granulaires sont en général présents à raison de 20 à 60% en poids de la matrice cimentaire, de préférence de 25% à 50% en poids de ladite matrice.

5 Le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la grosseur de grain maximale D des éléments granulaires est d'au moins 5, notamment lorsque les éléments granulaires présentent une grosseur de grain maximale de 1 mm.

10 Le ciment de la composition selon l'invention est avantageusement un ciment Portland tel que les ciments Portland CPA PMES, HP, HPR, CEM I PMES, 52,5 ou 52,5R ou HTS (haute teneur en silice).

15 Les éléments fins à réaction pouzzolanique présentent une taille de particule élémentaire d'au moins 0,1 μm , et d'au plus 20 μm , de préférence d'au plus 0,5 μm . Ils peuvent être choisis parmi les silices telles que les cendres volantes, les laitiers de hauts-fourneaux, les dérivés d'argiles tels que le kaolin. La silice peut être une fumée de silice provenant de l'industrie du zirconium plutôt qu'une fumée de silice provenant de l'industrie du silicium.

20 Le pourcentage en poids eau/ciment de la composition selon l'invention peut varier lorsque l'on utilise des substituts du ciment, notamment des éléments à réaction pouzzolanique. Le taux d'eau est défini par le rapport pondéral de la quantité d'eau E vis à vis du poids cumulé du ciment et des éléments à réaction pouzzolanique : il varie entre 8 et 25% environ ou entre 13 et 25%.

25 La composition selon l'invention comprend également un agent dispersant. Cet agent dispersant est en général un agent fluidifiant. L'agent fluidifiant peut être choisi parmi : les lignosulfonates, la caséine, les polynaphtalènes, en particulier les polynaphtalènesulfonates de métaux alcalins, les dérivés du formaldéhyde, les polyacrylates de métaux alcalins, les polycarboxylates de métaux alcalins et les polyoxydes d'éthylène greffés. En général, la composition selon l'invention comprend entre 0,5 et 2,5 parties en poids d'agent fluidifiant pour 100 parties en poids de ciment.

30 D'autres additifs peuvent être ajoutés dans la composition selon l'invention, par exemple un agent antimousse. A titre d'exemple, on peut citer notamment les antimousses à base de polydiméthylsiloxanes.

35 Parmi ce type d'agents, on peut citer notamment les silicones sous la forme d'une solution, d'un solide, et de préférence sous la forme d'une résine,

d'une huile ou d'une émulsion, de préférence dans l'eau. Conviennent tout particulièrement les silicones comprenant essentiellement des motifs M ($\text{RSiO}_{0.5}$) et D (R_2SiO). Dans ces formules, les radicaux R, identiques ou différents, sont plus particulièrement choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles comprenant 1 à 8 atomes de carbone, le radical méthyle étant préféré.

5 Le nombre de motifs est de préférence compris entre 30 et 120.

La quantité d'un tel agent dans la composition est généralement d'au plus 5 parties en poids pour 100 parties de ciment.

Toutes les tailles de particules sont mesurées par MET (microscopie électronique en transmission) ou MEB (microscopie électronique par balayage).

10

On prépare le béton selon toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par gâchage des constituants solides et de l'eau, mise en forme (moulage, coulage, injection, pompage, extrusion, calandrage) puis durcissement.

15

Le béton obtenu peut être soumis à une cure pendant la durée nécessaire à l'obtention des caractéristiques mécaniques désirées à une température comprise entre l'ambiante et 100°C , notamment une cure entre 60°C et 100°C . La durée de la cure peut être comprise entre 6 heures et 4 jours avec une durée optimale de l'ordre de 2 jours, la cure commençant après la fin de la prise du mélange ou au moins un jour après le début de la prise.

20

La cure est réalisée en ambiance sèche ou humide ou suivant des cycles faisant alterner les deux ambiances, par exemple 24 heures de cure en ambiance humide suivies de 24 heures de cure en ambiance sèche.

On met en oeuvre cette cure sur des bétons ayant terminé leur prise, de préférence âgés d'au moins un jour, et encore mieux âgés d'au moins 7 jours environ.

25

L'addition de poudre de quartz est particulièrement utile lorsque le béton est curé à haute température.

Les bétons obtenus selon la présente invention présentent en général une résistance en traction directe R_t d'au moins 6 MPa, avec un comportement pouvant présenter une certaine ductilité.

30

Ils peuvent également présenter une résistance en flexion 4 points R_f d'au moins 20 MPa, une résistance à la compression R_c d'au moins 140 MPa et une énergie de rupture W_f d'au moins 2.000 J/m^2 .

35

La ténacité de la matrice cimentaire est en particulier obtenue par ajout à la composition cimentaire de renforts de forme anisotrope et de taille moyenne d'au plus 1 mm, de préférence d'au plus 500 μm .

En général, les renforts de la composition selon l'invention se présentent
5 sous une forme aciculaire ou sous forme de plaquettes.

Par "taille" des microrenforts, on entend la taille moyenne de leur dimension la plus grande (notamment la longueur pour les formes aciculaires).

Il peut s'agir de produits naturels ou de synthèse.

Les renforts de forme aciculaire peuvent être choisis parmi les fibres de
10 wollastonite, les fibres de bauxite, les fibres de mullite, les fibres de titanate de potassium, les fibres de carbure de silicium, les fibres de phosphates notamment de calcium, en particulier hydroxyapatite (HAP), les fibres de cellulose ou ses dérivés, les fibres de carbone, les fibres de carbonate de calcium, les fibres de verre (alcali-résistantes). Des fibres courtes (longueur
15 d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm) d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de polyéthylène haute densité, de polyamide, d'aramide ou de polypropylène peuvent également être utilisées. Entrent également dans la définition des renforts selon l'invention, des matériaux tels que la laine d'acier.

Les renforts sous forme de plaquettes peuvent être choisis parmi les
20 plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicates mixtes (argiles), les plaquettes de vermiculite, les plaquettes d'alumine.

Il est possible d'utiliser un mélange de ces différentes formes ou natures de microrenforts dans la composition du béton selon l'invention.

Ces renforts peuvent présenter en surface un revêtement organique
25 polymérique obtenu à partir d'au moins un des composants suivants: alcool polyvinylique, silanes, siliconates, résines siloxanes ou polyorganosiloxanes ou les produits de la réaction entre (i) au moins un acide carboxylique contenant 3 à 22 atomes de carbone, (ii) au moins une amine aromatique ou aliphatique polyfonctionnelle ou amine substituée, contenant de 2 à 25 atomes de carbone,
30 et (iii) un agent de réticulation qui est un complexe de métal hydrosoluble, contenant au moins un métal choisi parmi: le zinc, l'aluminium, le titane, le cuivre, le chrome, le fer, le zirconium et le plomb.

L'épaisseur de ce revêtement peut varier entre 0,01 et 10 μm , de préférence entre 0,1 et 1 μm .

Les latex peuvent être choisis parmi les latex de styrène-butadiène, les latex acryliques, les latex styrène-acryliques, les latex méthacryliques, les latex carboxylés et phosphonés. Les latex présentant des fonctions complexantes du calcium sont préférés.

5 Le revêtement organique polymérique peut être obtenu par traitement au lit fluide ou à l'aide d'un mélangeur type FORBERG des renforts en présence d'un des composés définis ci-dessus.

Les composés suivants sont préférés : le polyorganosiloxane H240, les résines siloxanes Rhodorsil 878, 865 et 1830 PX, le Manalox 403/60/WS et
10 WB LS 14 tous commercialisés par RHODIA Chimie, les siliconates de potassium.

Ce type de traitement est particulièrement recommandé pour les renforts qui sont des produits naturels.

Le béton peut être précontraint en pré-tension par fil adhérent ou par
15 toron adhérent, ou précontraint en post-tension par monotorons gainés graissés ou par câble ou barre sous gaine, le câble étant constitué d'un assemblage de fils ou étant constitué de torons.

La précontrainte, qu'elle soit sous forme de pré-tension, ou sous forme de post-tension, est particulièrement bien adaptée à des produits en béton selon
20 l'invention.

En effet, les câbles de précontrainte métalliques ont toujours des résistances à la traction très élevées, mal utilisées, parce que la fragilité de la matrice qui les contient ne permet pas d'optimiser les dimensions des éléments structurels en béton.

25 Un progrès a déjà été fait avec l'usage de bétons de haute performance; dans le cas du béton selon l'invention, le matériau est renforcé par des fibres organiques ou hybrides de manière homogène lui permettant d'atteindre des performances mécaniques élevées conjointement à une ductilité. La précontrainte de ce matériau au moyen de câbles ou torons, quel qu'en soit le
30 mode, est alors utilisée dans sa quasi totalité, ce qui crée des éléments en béton précontraint très résistants en traction et en flexion et donc optimisés.

La diminution de volume obtenue, du fait de cet accroissement de résistances mécaniques, peut générer des éléments préfabriqués très légers. De ce fait, on a alors la possibilité d'avoir des éléments en béton de grande
35 portée facilement transportables grâce à leur légèreté; ceci est particulièrement

bien adapté à la réalisation de grands ouvrages d'art où l'utilisation de la précontrainte par post-tension est largement utilisée. La solution présente alors pour ce type d'ouvrage des gains de montage et des temps de durée de chantier particulièrement favorables.

5 De plus, le traitement thermique diminue significativement le retrait après cure, ce qui limite les pertes de précontrainte dans le temps.

Cette propriété est particulièrement recherchée et l'ensemble des avantages ci-dessus associés à la très faible perméabilité du produit, très avantageux pour la durabilité et l'entretien des ouvrages d'art dans le temps,
10 font que ce matériau peut valablement se substituer à des ouvrages réalisés en acier.

L'invention concerne également la matrice cimentaire destinée à l'obtention et à la mise en oeuvre du béton défini ci-dessus.

Enfin, l'invention concerne les prémélanges comprenant tout ou partie
15 des constituants nécessaires à la préparation du béton et de la matrice définis ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

20 Préparation des échantillons

1) Matières premières

- Ciment Portland : à haute teneur en silice, type HTS (LAFARGE France)
- Sable : sable de quartz BE31 (SIFRACO France)
- 25 - Farine de quartz : qualité C400 avec 50% de grains inférieurs à 10 microns (SIFRACO France)
- Fumée de silice : microsilice vitreuse issue de la fabrication du zirconium (SEPR France)
- Adjuvant : superplastifiant liquide X 404 (MAPEI Italie) ou OPTIMA 100
30 (CHRYSO, France).
- Fibres : Les fibres organiques sont des fibres d'APV (KURARAY RM182, RF1500 et RF 4000, UNITIKA 1800), de PEHD (DSM - Dyneema), ou de PA (FILTEC PAK 50). Elles sont sous forme de monobrin de diamètre 50 à 600 microns pour une longueur allant de 5 à 32 mm. Les dosages utilisés sont
35 de 1% à 5% en volume (par rapport au volume total);

- Elément de renfort aciculaire : wollastonite (CaSiO_3) grade NYAD G (NYCO USA).
- Elément de renfort plaquettaire : mica (muscovite) grade MG 160 (KAOLINS D'ARVOR France).

5

2) Mode de fabrication

Les constituants sont malaxés dans l'ordre suivant :

- malaxage des constituants pulvérulents de la matrice et des constituants additionnels
- 10 - introduction de l'eau et d'une partie des adjuvants
- malaxage
- introduction de la fraction restante des fluidifiants
- malaxage
- introduction des fibres de renfort
- 15 - malaxage

La durée du temps de malaxage dépend fortement du type de malaxeur utilisé (EIRICH, ou HOBART).

Le dégazage peut être facilité par un malaxage à vitesse réduite en fin de procédé.

- 20 Les moules sont alors remplis, puis vibrés selon les procédures usuelles.

3) Cure

- Mûrissement à 20°C. Les éprouvettes sont démoulées 48h après le coulage. Elles subissent ensuite un traitement consistant à les stocker sous
25 eau à 20°C environ pendant un minimum de 14 jours. Les éprouvettes sont usinées (selon le test à réaliser) 26 à 28 jours après le coulage et le test est réalisé dans les jours suivants.
- Traitement thermique à 90°C. Les éprouvettes sont démoulées 48 heures après le coulage. Elles subissent ensuite un traitement thermique
30 consistant à les stocker en étuve à 90°C 24h en air humide (> 90% HR) puis 24h en air sec. L'usinage éventuel s'effectue 6 jours après le coulage, et le test est réalisé dans les jours suivants (7 jours minimum après le coulage).

Méthodes de mesure**Tenue en traction directe : Rt**

- 5 Il s'agit de la valeur obtenue en traction directe sur éprouvettes haltères usinées à partir de prismes 70 x 70 x 280 mm afin d'avoir une section utile de 70 x 50 mm² sur une hauteur de 50 mm. Les éprouvettes, soigneusement alignées, sont montées de façon rigide sur le bâti d'essai (UTS) avec un seul degré de liberté (pas de liaison par rotule type cardan).

$$R_t = \frac{F_{\max}}{70 \times 50}$$

- 10 où Fmax représente la force maximale en N (pic) pour une rupture ayant lieu dans la section centrale 70 x 50.

Coefficient de ductilité : δ

Le coefficient de ductilité δ est défini par la relation :

$$15 \quad \delta = \frac{\epsilon_A \cdot \sigma_B}{\epsilon_B \cdot \sigma_A} \quad \text{si } \sigma_A \geq \sigma_B$$

où ϵ_A est la déformation au pic, et

$$20 \quad \epsilon_{el} = \epsilon_B \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

est la déformation qu'on aurait sous l'effort du pic en extrapolant élastiquement la déformation obtenue sous la contrainte de service.

Tenue en flexion : Rf

- 25 i) Flexion 4 points

Rf est la valeur obtenue en flexion 4 points (entre-axes : 70 x 210) sur éprouvettes prismatiques 70 x 70 x 280 mm montées sur appuis rotulés.

$$R_f = \frac{3F_{\max}(l-l')}{2dw^2}$$

- où Fmax représente la force maximale en N (force au pic), $l = 210$ mm et $l' = \frac{l}{3}$
 30 et $d = w = 70$ mm.

- ii) Flexion 3 points

La valeur obtenue en flexion 3 points Rf (entre-axes : 200) est obtenue sur éprouvettes prismatiques 40 x 40 x 250 mm montées sur appuis rotulés.

$$R_f = \frac{3F_{\max}l}{2dw^2}$$

où F_{max} représente la force maximale en N (force au pic), $l = 200$ mm, et $d = w = 40$ mm.

Tenue en compression : R_c

- 5 R_c est la valeur obtenue en compression directe sur échantillon cylindrique rectifié (diamètre 70 mm/ hauteur 140 mm).

$$R_c = \frac{4F}{\pi d^2}$$

où F représente la force à rupture en N, et d le diamètre des échantillons (70 mm).

10

Ténacité : K_{Ic} , G_{Ic}

La ténacité est exprimée soit en terme de contrainte (facteur d'intensité de contrainte critique: K_{Ic}) soit en terme d'énergie (taux critique d'énergie : G_{Ic}), en utilisant le formalisme de la Mécanique Linéaire de la Rupture.

- 15 Les essais sont réalisés en flexion 3 points, à partir de prismes entaillés 40 x 40 x 250 ou 70 x 70 x 280 mm, c'est-à-dire des échantillons de géométrie SENB (procédure ASTM - E 399-83). Une entaille à profil en V est réalisée à sec sur ces prismes, à l'aide d'une fraiseuse équipée d'un disque diamanté. La profondeur relative a/w de l'entaille est de 0,4 (a : profondeur de l'entaille, w : hauteur de l'échantillon).

20

Le facteur critique d'intensité de contrainte K_{Ic} est obtenu à partir de la charge de rupture F et de la longueur de la fissure a au point d'instabilité (essai en asservissement déplacement, à 10^{-2} mm/s, sur machine d'essai universelle SCHENCK) :

25
$$K_{Ic} = \frac{3Fl}{2dw^2} \sqrt{a} Y$$

où : l représente l'entre-axe entre points d'appui (banc de flexion) : = 210 mm,
 d et w sont respectivement la profondeur et la hauteur de l'échantillon,
 a est la longueur de l'entaille au moment de la rupture,

- 30 Y est un paramètre de forme qui dépend de la longueur de fissure ($\alpha = a/w$). En flexion 3 points, on utilise de préférence le paramètre Y suivant SRAWLEY J.E (International J. of Fracture (1976), vol. 12, pp . 475-476)°:

$$Y = \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}}$$

Gc peut être obtenu à partir des courbes force-déplacement, à condition d'extraire les contributions dues aux déformations parasites et de rapporter l'énergie dissipée à la section de ligament : $(w - a) \times d$.

En déformation plane, il existe une relation simple entre Kc et Gc :

$$G_c = \frac{K_c^2 (1 - \nu^2)}{E}$$

où : E est le module élastique
v représente le coefficient de Poisson.

E est obtenu expérimentalement par vibration d'un échantillon prismatique posé sur deux appuis, à partir de la détermination de la fréquence fondamentale (Méthode GRINDO-SONIC).

Energie de fracturation : Wf

Wf est la valeur obtenue par détermination de l'aire totale sous la courbe force-flèche, lors d'un essai de flexion 4 points sur prismes 70 x 70 x 280 mm. La flèche mesurée est corrigée afin de déterminer le déplacement vrai de l'échantillon.

$$W_f = \frac{\int F \delta c}{dw}$$

où F est la force appliquée, δc le déplacement vrai (flèche corrigée), d x w la section de l'échantillon.

Adhérence

En ce qui concerne l'adhérence des fibres organiques dans la matrice cimentaire, la contrainte est déterminée par un essai d'extraction d'une monofibre encastrée dans un bloc de béton.

Les fils sont encastrés dans des blocs de béton de dimension 4 X 4 X 4cm. La composition utilisée est la même que celle utilisée pour les éprouvettes d'essai mécanique (flexion, compression, et traction): le ratio eau/ciment est fixé à 0,25.

Les fils encastrés sur une longueur de 10 mm sont extraits par traction à l'aide d'une machine d'essai universelle (SCHENCK), à une vitesse de 0,1 mm/min.

L'effort exercé est mesuré via un capteur de force adapté, et le déplacement du fil (par rapport à l'échantillon) via un capteur d'extensométrie.

La contrainte d'adhérence moyenne est estimée à partir de la formule simplifiée suivante:

$$\tau_d = \frac{F_{\max}}{\pi \phi l_e}$$

où F_{\max} est la force maximale mesurée, ϕ le diamètre du fil et l_e la longueur d'encastrement.

EXEMPLES

On a réalisé des bétons de fibres en utilisant les fibres définies dans les tableaux I à VI annexés, les compositions de ces bétons étant définies dans les tableaux II à VI annexés. Ces compositions sont exprimées en poids.

Les performances de ces bétons sont indiquées dans les Tableaux II à V annexés ainsi que sur les figures 2 à 14.

Sur ces figures :

La figure 2 est un graphique obtenu par des essais de flexion 4 points avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de la flèche (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,2 et un mûrissement à 20°C (28 jours) : comparaison des fibres acier (Steel Cord) et des fibres organiques (APV).

La figure 3 est un graphique obtenu par des essais de flexion 4 points avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de la flèche (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,2 et un traitement thermique à 90°C : comparaison des fibres acier (Steel Cord) et des fibres organiques (APV).

La figure 4 représente un graphique obtenu par des essais de traction directe avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de l'allongement (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,2 et un mûrissement à 20°C (28 jours) : fibres organiques (APV).

La figure 5 représente un graphique obtenu par des essais de traction directe avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de l'allongement (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,2 et un traitement thermique à 90°C : fibres organiques (APV).

La figure 6 représente un graphique obtenu par des essais de traction directe avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de l'allongement (mm) pour des échantillons de béton contenant de la

wollastonite, avec un rapport E/C = 0,24 et un mûrissement à 20°C (28 jours) : fibres organiques (APV).

Le critère de ductilité δ a varié de 3 à 5 environ.

La figure 7 est un graphique obtenu par des essais de flexion 3 points avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de la flèche (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,25 et un traitement thermique à 90°C : fibres APV RF 1500.

La figure 8 est un graphique obtenu par des essais de flexion 3 points avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de la flèche (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,25 et un traitement thermique à 90°C : fibres APV RF 1500 de différentes longueur (10 mm à 30 mm), et

La figure 9 est un graphique obtenu par des essais de flexion 3 points avec en ordonnée les valeurs de contrainte (MPa) et en abscisse les valeurs de la flèche (mm) pour des échantillons de béton, avec un rapport E/C = 0,25 et un traitement thermique à 90°C : fibres PEHD.

- la figure 10 est un graphique obtenu par des essais de flexion 3 points montrant l'effet d'un mélange de fibres organiques APV (2 % vol. de RF 1500 et 2 % vol. de RF 4000) dans une matrice béton avec un rapport E/C = 0,25 et un traitement thermique à 90°C pendant 48 heures.

- la figure 11 est un graphique représentant les courbes contrainte/déplacement obtenues en essais de flexion 3 points avec les compositions 18 et 19 avec fibres PEHD du tableau V.

- la figure 12 est un graphique analogue à celui de la figure 11 obtenu avec les compositions 20 et 21 avec fibres PA du tableau V.

- la figure 13 est un graphique similaire à celui des figures 11 et 12 obtenu avec les compositions 22, 23 et 24 avec fibres APV et 25 avec hybrides APV/acier du tableau V.

- la figure 14 est un graphique similaire à celui des figures 11 à 13, destiné à comparer les comportements de fibres de natures différentes suivant les compositions 18 (PEHD), 20 (PA) et 23 (APV) du tableau V.

- la figure 15 est un graphique illustrant les résultats obtenus dans les essais d'arrachement monofibre avec diverses natures de fibres, avec en ordonnée la force appliquée et en abscisse le déplacement, avec la matrice de composition indiquée au tableau VI.

Les résultats obtenus en flexion 3 points dans les exemples 18 à 25 correspondent à des essais effectués avec un entre-axes de 120 mm sur éprouvettes prismatiques 40 x 40 x 160 mm.

L'effet de renforcement apporté par des fibres dispersées dans une
5 matrice béton est nettement mis en évidence au travers d'essais de flexion (4 points) : figures 2 et 3. Les fibres d'alcool polyvinylique (APV) incorporées à un taux de 4% vol. conduisent à un comportement similaire à celui obtenu avec une dispersion de fibres d'acier (2% vol.). Le traitement thermique (90°C) développe une certaine réactivité entre les fibres APV et la matrice béton : d'où
10 une contrainte pic élevée observée en flexion (4 points).

En traction directe (figures 4 et 5), on observe un effet d'écrouissage important (ductilité) en présence de 4% vol. de fibres d'alcool polyvinylique (APV) : une multifissuration importante est observée sur les éprouvettes de traction. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de fibres d'acier, en
15 raison de la grande rigidité et de l'adhérence moyenne de ces fibres dans la matrice béton. La valeur au pic est sensiblement améliorée dans le cas de traitement thermique 90°C.

Des comportements similaires sont observés dans le cas de fibres APV dispersées dans une matrice contenant de la wollastonite (figure 6), avec
20 accroissement de la contrainte de premier endommagement.

En présence de fibres organiques, les bétons testés en flexion 3 points présentent une forte ductilité : écrouissage important jusqu'à la contrainte pic, énergie dissipée post-pic. Ceci est observé aussi bien pour des fibres d'alcool polyvinylique APV (figure 7) que pour des fibres de polyéthylène haute densité
25 PEHD (figure 9).

La longueur des fibres doit être optimisée : compromis entre la rhéologie et les propriétés mécaniques. Ainsi, pour des fibres APV de diamètre 400 microns env., il a été observé en flexion 3 points qu'il existe une transition en ce qui concerne la longueur des fibres vers 18 mm environ (figure 8). Ceci
30 donne un facteur d'élancement de l'ordre de 50.

L'intérêt d'un mélange de fibres est illustré sur la figure 10. Ainsi, il a été observé que des fibres APV de dimensions moyennes (KURARAY 1500 : 4 % vol.) conduisent à un gain de la résistance en flexion (contrainte pic) du béton ; d'autre part, des fibres APV de plus grandes dimensions (KURARAY 4000 : 4
35 % vol.) induisent une dissipation d'énergie importante en flexion (partie post-

pic) au détriment par contre de la résistance (contrainte pic). Une association des deux types de fibres permet, de façon surprenante, d'obtenir un béton renforcé qui présente (par exemple en flexion) à la fois une amélioration de la résistance en flexion (contrainte pic) et de l'énergie dissipée (ductilité) : (figure 5 10).

Des effets dans ce sens peuvent également être développés par un renforcement hybride : association de fibres organiques et de fibres métalliques.

L'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui ont été 10 décrits.

Elle s'étend également aux bétons qui, outre les compositions revendiquées ou des compositions équivalentes, comprendraient des constituants additionnels qui n'empêcheraient pas les compositions revendiquées ou des compositions équivalentes, de produire les effets 15 attendus et aux prémélanges comprenant tout ou partie des constituants nécessaires à la préparation de la matrice du béton.

TABLEAU I
Caractéristiques des fibres organiques étudiées

	Densité	Module E (Gpa)	Résistance mécanique (MPa)	Allongement à rupture (%)	Diamètre (μ m)	Longueur (mm)	Point fusion (°C)
APV RM182 RF350 RF1500 RF4000	1,3	20-30	800-1200	7-10	15 200 400 600	6 12 20/30 30	220
PEHD	0,97	90	2700	3-5	50 50 50	5 10 18	150
PA	1,12	2-5	500-900	20-30	500 500	20 30	260
Acier	7,6	210	2900		200	13	1550

TABLEAU II

**Evaluation des performances mécaniques de bétons fibrés : comparaison
fibres APV/fibres acier**

5

Exemple n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Ciment Portland	1	1	1	1	1	1	1	1
Sable	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,29	1,29
Farine de quartz	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300
Fumée de silice	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325
Adjuvant (extrait sec)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,015	0,015
Eau	0,200	0,200	0,24	0,24	0,20	0,20	0,24	0,24
Fibres : type	Sans	Sans	Acier	Acier	APV	APV	APV	APV
Fibres : % vol			2%	2%	4%	4%	4%	4%
wollastonite	0	0	0	0	0	0	10	10
Mica	0	0	0	0	0	0	0	0
Mûrissement ou traitement thermique (T °C)	20	90	20	90	20	90	20	90
Résistance à la flexion 4 points	16,6	16,5	18,5	21,3	23	27,5	22	27
Résistance à la traction (MPa)	7,1	6,75	7,75	10,75	9	8,5	9,25	9,45
Ténacité Gc (J/m ²)	9,2	10	10	10,5	9,75	10,25	20	22
Résistance à la compression	190	198	155	182,5	138	147,5	143	147
Energie dissipée Wf (J/m ²)	12	15	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000	>5000

Type fibre : APV = alcool polyvinylique

TABLEAU III
Evaluation des performances mécaniques obtenues avec différentes
fibres organiques

5

Exemple n°	9	10	11	12	13
Ciment Portland	1	1	1	1	1
Sable	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430
Farine de quartz	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300
Fumée de silice	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325
Adjuvant (extrait sec)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Eau	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Fibres : type	APV 1500	APV 4000	APV 1800	PEHD	PAN
Fibres : % vol	4	4		1	1,5
Mûrissement ou traitement thermique (T°C)	90	90	90	90	90
Résistance à la flexion 3 points (MPa)	35	27	25	22,5	20
Ténacité Gc (J/m ²)	10	10	11,25	11	10
Résistance à la compression (MPa)	142	145		152,5	145

Type fibre APV = Alcool Polyvinylique KURARAY (1500, 4000), UNITIKA (1800).

10 PEHD = Polyéthylène Haute Densité
PAN = Polyacrylonitrile

Tableau IV
Fibres APV (1500) : effet de la longueur des fibres

Exemple n°	14	15	16	17
Ciment Portland	1	1	1	1
Sable	1,430	1,430	1,430	1,430
Farine de quartz	0,300	0,300	0,300	0,300
Fumée de silice	0,325	0,325	0,325	0,325
Adjuvant (extrait sec)	0,01	0,01	0,01	0,01
Eau	0,25	0,25	0,25	0,25
Fibres : longueur (mm)	30	18	12	6
Fibres : % vol.	4	4	4	4
Mûrissement ou traitement thermique (T °C)	90	90	90	90
Résistance à la flexion 3 points (MPa)	35	30	16,5	12
Résistance à la compression (MPa)	145	152	132,5	135
Type de rupture	Ductile	Ductile	Pas d'écrouis-sage	Semi-fragile

TABLEAU V

Exemple N°	18	19	20	21	22	23	24	25
Ciment Portland	1	1	1	1	1	1	1	1
Fumée de silice	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325	0,325
Farine de quartz	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Sable	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,2	1,43
wollastonite	-	-	-	-	-	-	0,24	-
Adjuvant (extrait sec)	0,018	0,018	0,018	0,018	0,019	0,017	0,018	0,018
Eau (E/C)	0,25	0,25	0,22	0,22	0,19	0,21	0,21	0,25
Fibres: nature	PEHD	PEHD	PA	PA	APV	APV	APV	APV Acier
Fibres: longueur (mm)	5	10	20	30	12	20	20	6 13
Fibres: diamètre (mm)	0,05	0,05	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,015 0,2
Fibres: % vol.	1,5	1	5	5	4	4	4	1 2
Traitement thermique (T°C)	90	90	90	90	90	90	90	90
Résistance à la flexion 3 points 40x40x160 mm	26,5	24,6	20,4	21,3	20,5	24,9	27,9	44,0
Résistance à la compression MPa	121	185	122	139	150	137	140	178

TABLEAU VI
Composition de la matrice utilisée pour
les essais d'arrachement (pull-out)

5

Ciment Portland	1
Sable	1,43
Farine de quartz	0,3
Fumée de silice	0,325
Adjuvant (extrait sec)	0,018
E/C	0,25
Mûrissement ou traitement thermique (T°C)	90

REVENDICATIONS

1. Béton se composant d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres organiques, obtenu par mélange avec de l'eau d'une composition comprenant, outre les fibres :
- 5 (a) du ciment
(b) des éléments granulaires ayant une grosseur de grain maximale D d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm;
(c) des éléments fins à réaction pouzzolanique ayant une taille de
10 particule élémentaire d'au plus 20 μm , de préférence d'au plus 1 μm ;
(d) au moins un agent dispersant;
et répondant aux conditions suivantes :
- (e) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé
du ciment (a) et des éléments (c) est compris entre 8 et 25%;
- 15 (f) les fibres organiques présentent une longueur individuelle l d'au moins 2 mm et un rapport l/ϕ , ϕ étant le diamètre des fibres, d'au moins 20;
(g) le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la grosseur de grain maximale D des éléments granulaires est d'au moins 5,
(h) la quantité de fibres est telle que leur volume représente au
20 plus 8 % du volume du béton après la prise.
2. Béton constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres organiques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant, outre les fibres:
- (a) du ciment;
- 25 (b) des éléments granulaires;
(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires d'au plus 1 μm , de préférence d'au plus 0,5 μm ;
(d) au moins un agent dispersant;
et répondant aux conditions suivantes:
- 30 1) le pourcentage en poids de l'eau E par rapport au poids cumulé C du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24%;
(2) les fibres présentent une longueur individuelle l d'au moins 2 mm et un rapport l/ϕ , ϕ étant le diamètre des fibres, d'au moins 20:

(3) le rapport R entre la longueur moyenne L des fibres et la taille de grain D75 de l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) est d'au moins 5, de préférence d'au moins 10.

(4) la quantité de fibres est telle que leur volume est au plus de 8% du volume du béton après la prise;

(5) l'ensemble des constituants (a), (b) et (c) présente une taille de grain D75 d'au plus 2mm, de préférence, d'au plus 1 mm, et une taille de grain D50 d'au plus 150 μ m, de préférence d'au plus 100 μ m.

3. Béton selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente en traction directe une ductilité, exprimée en termes de coefficient de ductilité δ , de $\delta > 1$, de préférence $\delta > 1,25$.

4. Béton selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres d'alcool polyvinylique, des fibres de polyacrylonitrile, des fibres de polyéthylène, des fibres de polyéthylène haute densité, des fibres de polyamide ou polyimide, des fibres de polypropylène (homo ou copo), des fibres d'aramide, des fibres de carbone, ou encore des mélanges de ces fibres.

5. Béton selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport l/ϕ des fibres est d'au plus 500.

6. Béton selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la contrainte d'adhérence moyenne des fibres dans la matrice cimentaire durcie est d'au moins 2 MPa, de préférence d'au moins 5 MPa.

7. Béton selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matrice cimentaire contient complémentirement au moins un des composés suivants, ayant pour fonction d'augmenter l'adhérence des fibres dans la matrice : les composés de la silice comprenant majoritairement de la silice, le carbonate de calcium précipité, l'alcool polyvinylique en solution aqueuse, des phosphates, des latex, un dé moussant, ou un mélange desdits composés.

8. Béton selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé de la silice est de la silice de précipitation introduite dans une teneur comprise entre 0,1 et 5 % en poids, exprimé en sec, par rapport au poids total du béton.

9. Béton selon la revendication 8, caractérisé en ce que la silice de précipitation est introduite dans la composition sous forme d'une suspension aqueuse.

10. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une partie des fibres organiques est substituée par des fibres métalliques, les fibres métalliques ayant de préférence une longueur individuelle d'au moins 2 mm et un rapport d'élancement l/ϕ (ϕ étant le
5 diamètre des fibres) d'au moins 20.

11. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une association de fibres courtes et longues organiques et/ou métalliques.

12. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et
10 comprenant en outre des constituants capables d'améliorer la ténacité de la matrice choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique comprise entre 2,5 et 35% du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

13. Béton selon la revendication 12, caractérisé en ce que la ténacité
15 de la matrice cimentaire est d'au moins 15 J/m².

14. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ténacité de la matrice est obtenue par ajout à la composition cimentaire de renforts de forme anisotrope et de taille moyenne
20 d'au plus 500 μ m.

15. Béton selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les renforts sont présents dans une proportion volumique comprise entre 5% et 25% du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

16. Béton selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que les renforts de forme aciculaire sont choisis parmi les fibres de wollastonite, les fibres de bauxite, les fibres de mullite, les fibres de titanate de potassium, les fibres de carbure de silicium, les fibres de cellulose ou dérivés, les fibres de carbone, les fibres de phosphate de calcium, notamment d'hydroxyapatite HAP, les fibres de carbonate de calcium, les fibres
25 de verre (alcali-résistantes) ou les produits dérivés obtenus par broyage desdites fibres et les mélanges desdites fibres, des fibres courtes (longueur d'au plus 2 mm, de préférence d'au plus 1 mm) d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de polyéthylène haute densité, de polyamide, d'aramide ou de
30

polypropylène pouvant également être présentes, ainsi que des matériaux, tels que la laine d'acier.

17. Béton selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que les plaquettes sont choisies parmi les plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicates mixtes (argiles), les
5 plaquettes de vermiculite, les plaquettes d'alumine et aluminates et les mélanges desdites plaquettes.

18. Béton selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 caractérisé en ce qu'au moins une partie des renforts de forme anisotrope
10 présente en surface un revêtement organique polymérique obtenu à partir d'au moins un des composés suivants: alcool polyvinylique, silanes, siliconates, résines siloxanes, polyorganosiloxanes ou le produit de la réaction entre (i) au moins un acide carboxylique contenant 3 à 22 atomes de carbone, (ii) au moins
15 une amine aromatique ou aliphatique polyfonctionnelle ou amine substituée, contenant de 2 à 25 atomes de carbone, et (iii) un agent de réticulation qui est un complexe de métal hydrosoluble, contenant au moins un métal choisi parmi: le zinc, l'aluminium, le titane, le cuivre, le chrome, le fer, le zirconium et le plomb.

19. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la grosseur des éléments granulaires (b) est d'au plus
20 500 µm.

20. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éléments granulaires (b) sont des sables fins ou des mélanges de sables fins, tamisés ou broyés, pouvant avantageusement
25 comprendre des sables siliceux, en particulier de la farine de quartz.

21. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que lesdits éléments granulaires (b) sont présents à raison de 20 à 60%, de préférence de 25 à 50% en poids de la matrice cimentaire.

22. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éléments fins à réaction pouzzolanique (c)
30 comprennent des éléments du groupe constitué par la silice, notamment la fumée de silice, les cendres volantes et les laitiers de hauts-fourneaux.

23. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage d'eau par rapport au poids cumulé de

ciment (a) et des éléments à réaction pouzzolanique (c) est compris entre 13 et 25%.

24. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une résistance en traction directe d'au moins 6 MPa.

25. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une résistance en flexion 4 points d'au moins 20 MPa.

26. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une résistance à la compression d'au moins 120 MPa, et de préférence 140 MPa.

27. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en qu'il présente une énergie de rupture d'au moins 2000 J/m².

28. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce qu'il est soumis, après prise, à une maturation à une température voisine de la température ambiante, par exemple à 20°C, pendant la durée nécessaire à l'obtention des caractéristiques mécaniques désirées.

29. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisé en ce qu'il est soumis, après prise, à un traitement thermique entre 60°C et 100°C à pression normale.

30. Béton selon la revendication 29, caractérisé en ce que la durée du traitement thermique est de 6 heures à 4 jours, en général de 6h à 72h.

31. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 caractérisé en ce qu'il est précontraint en pré-tension.

32. Béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 caractérisé en ce qu'il est précontraint en post-tension.

33. Matrice cimentaire destinée à l'obtention et à la mise en oeuvre du béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 32.

34. Prémélanges comprenant tout ou partie des constituants nécessaires à la préparation de la matrice selon la revendication 33 ou du béton selon l'une des revendications 1 à 32.

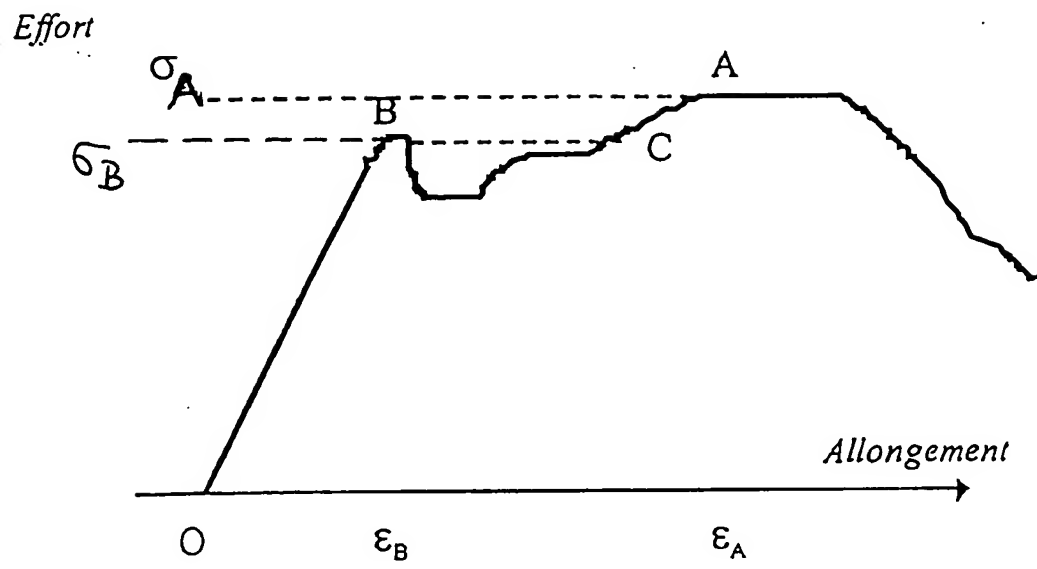


Figure 1 : Courbe type de traction directe d'un béton à caractère ductile

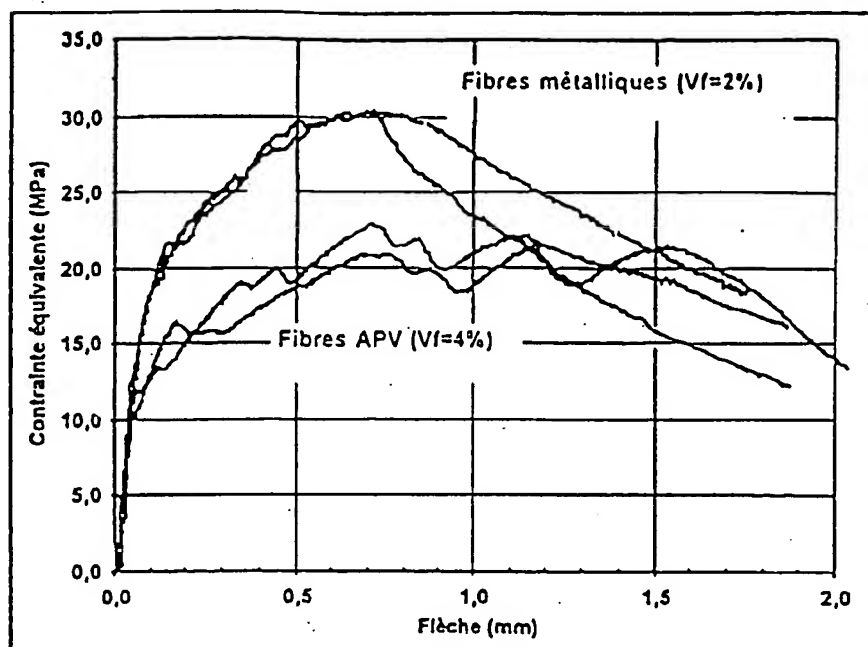


Figure 2 : Flexion 4 points. Comparaison fibres APV et fibres acier dans une matrice béton
 $e/c = 0,2$ - Mûrissement : 20°C / 28 jours

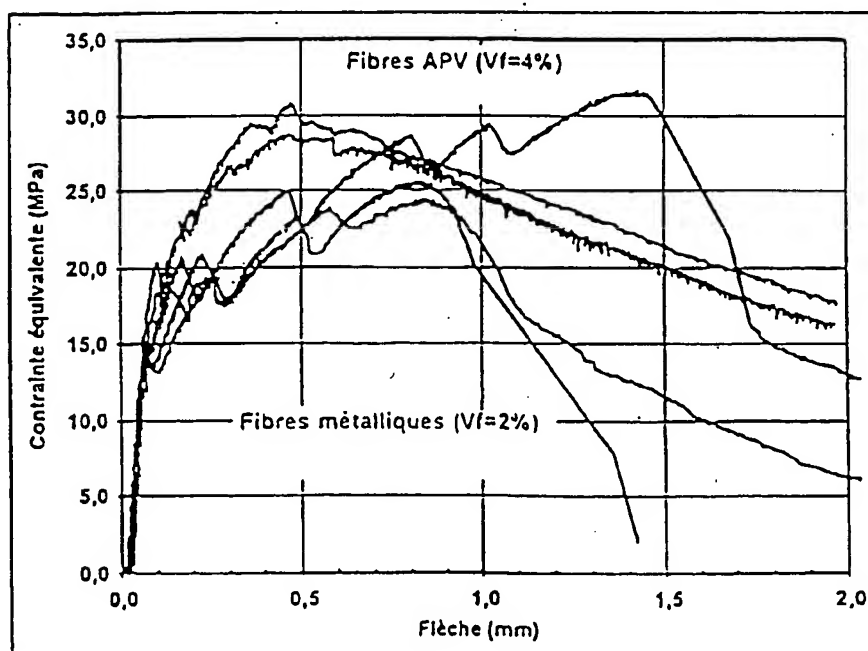


Figure 3 : Flexion 4 points. Comparaison fibres APV et fibres acier dans une matrice béton
 $e/c = 0,2$ - Traitement thermique : 90°C / 48 h

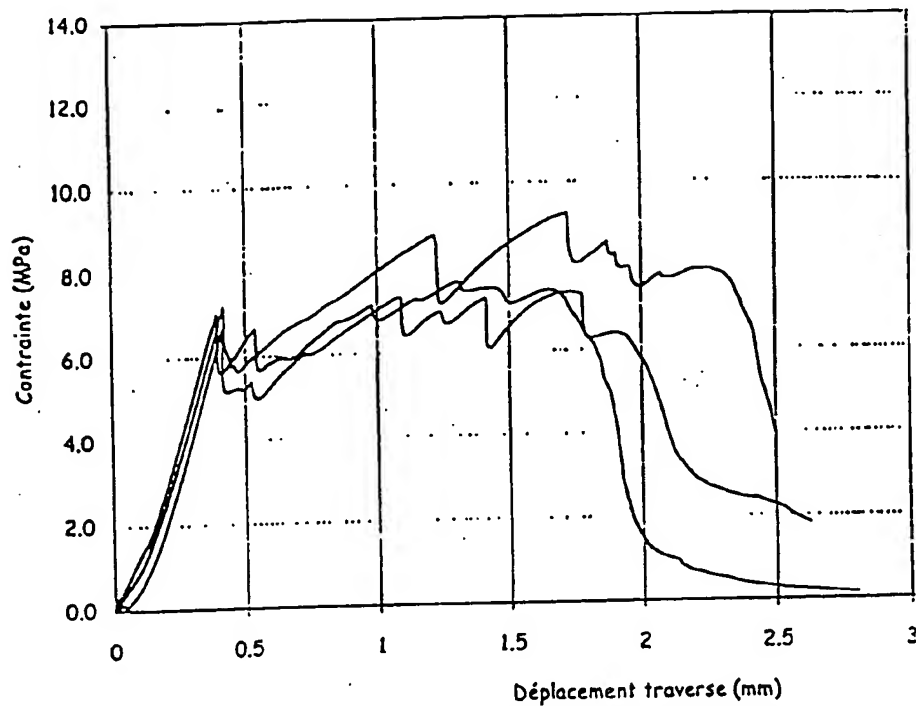


Figure 4 : Traction directe. Béton renforcé par 4% vol. fibres APV
 $e/c = 0,2$ - Mûrissement : 20°C / 28 jours

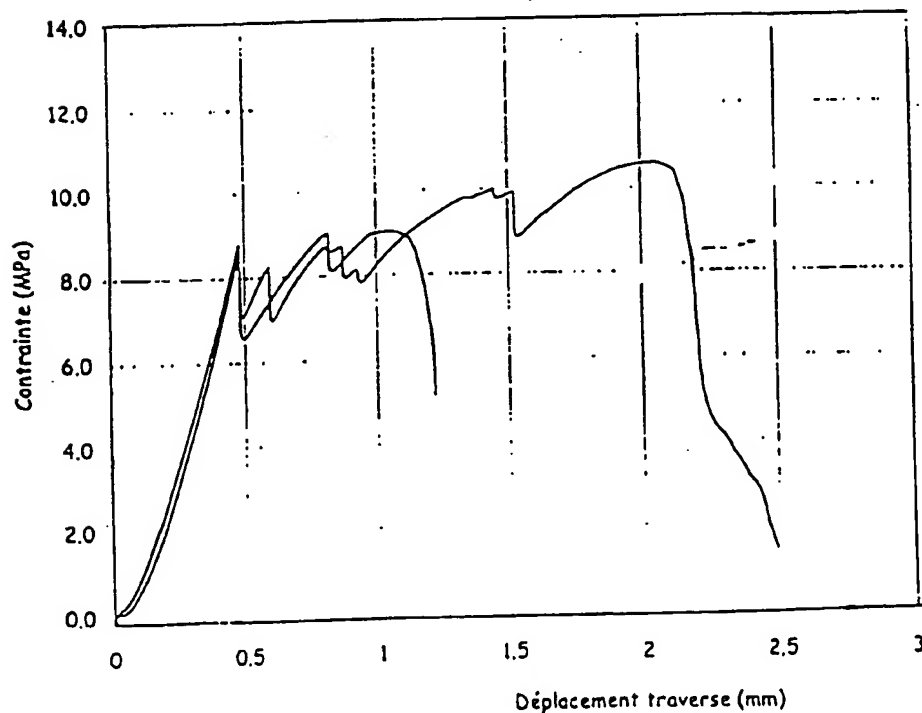


Figure 5 : Traction directe. Béton renforcé par 4% vol. fibres APV
 $e/c = 0,2$ - Traitement thermique : 90°C / 48h

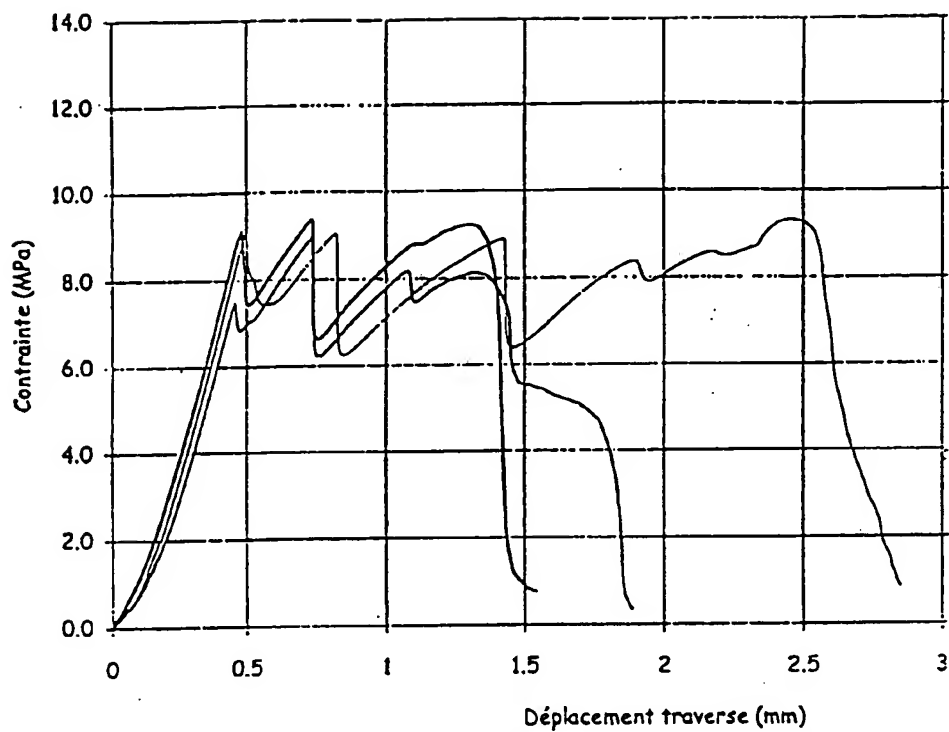


Figure 6 : Traction directe. Béton renforcé par de la wollastonite et 4% vol. fibres APV
 $e/c = 0,24$ - Mûrissement : 20°C / 28jours

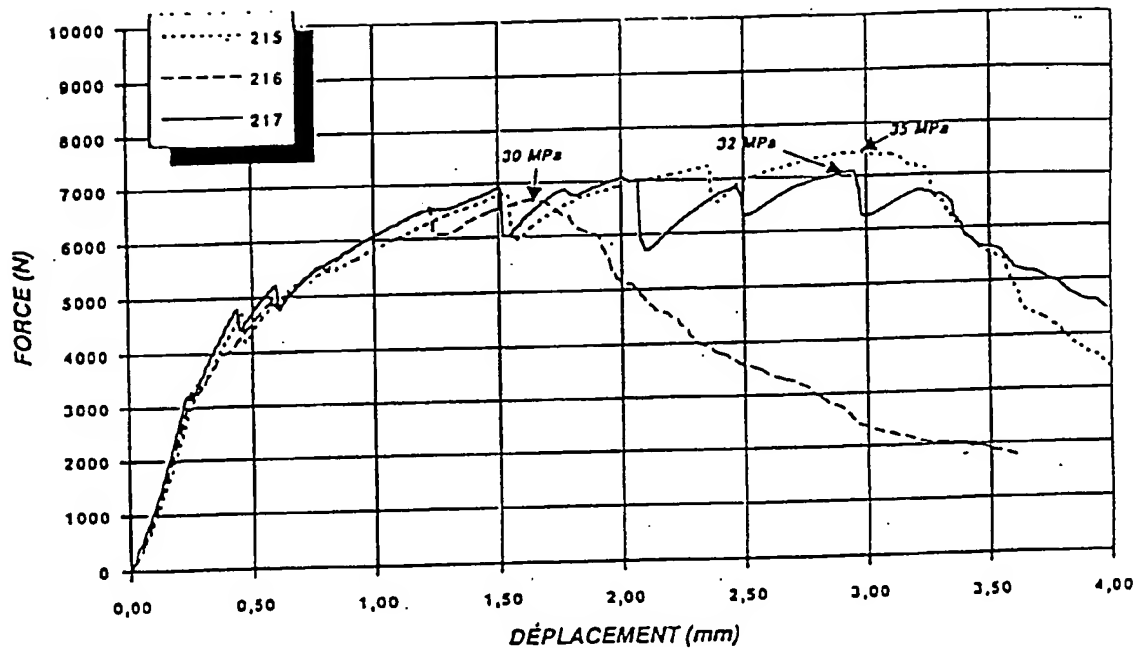


Figure 7 : Flexion 3 points. Matrice béton renforcée par 4% vol. fibres APV .

$e/c = 0,25$ - Traitement thermique : $90^{\circ}\text{C} / 48\text{h}$

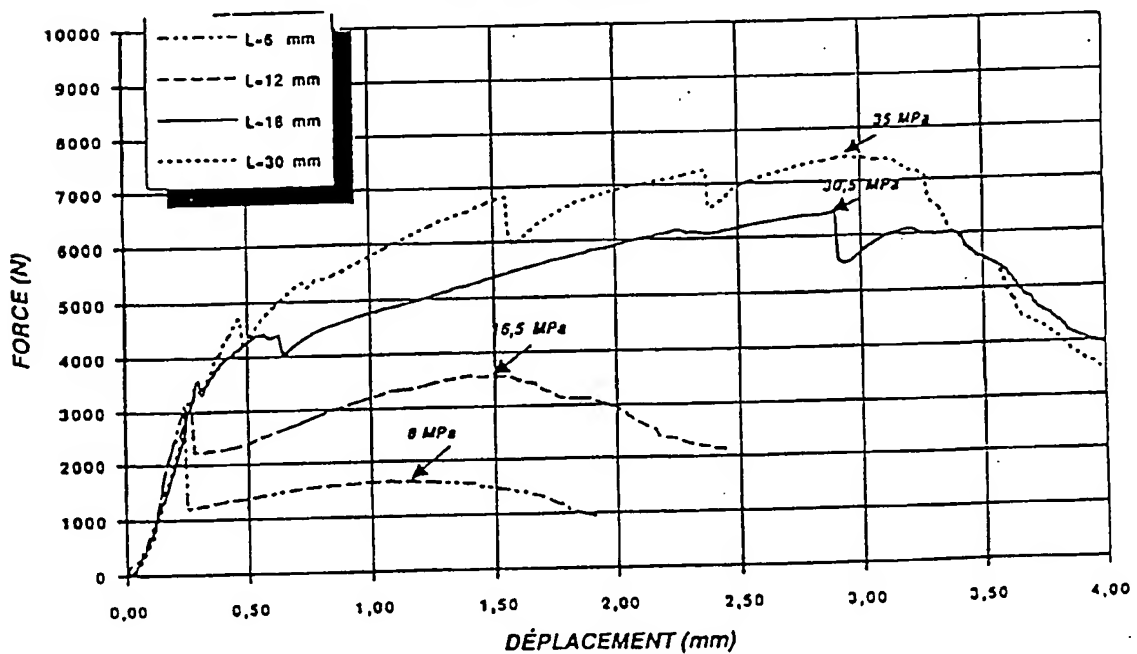


Figure 8 : Flexion 3 points. Matrice béton renforcée par 4% vol. fibres APV . Effet de la longueur des fibres APV

$e/c = 0,25$ - Traitement thermique : $90^{\circ}\text{C} / 48\text{h}$

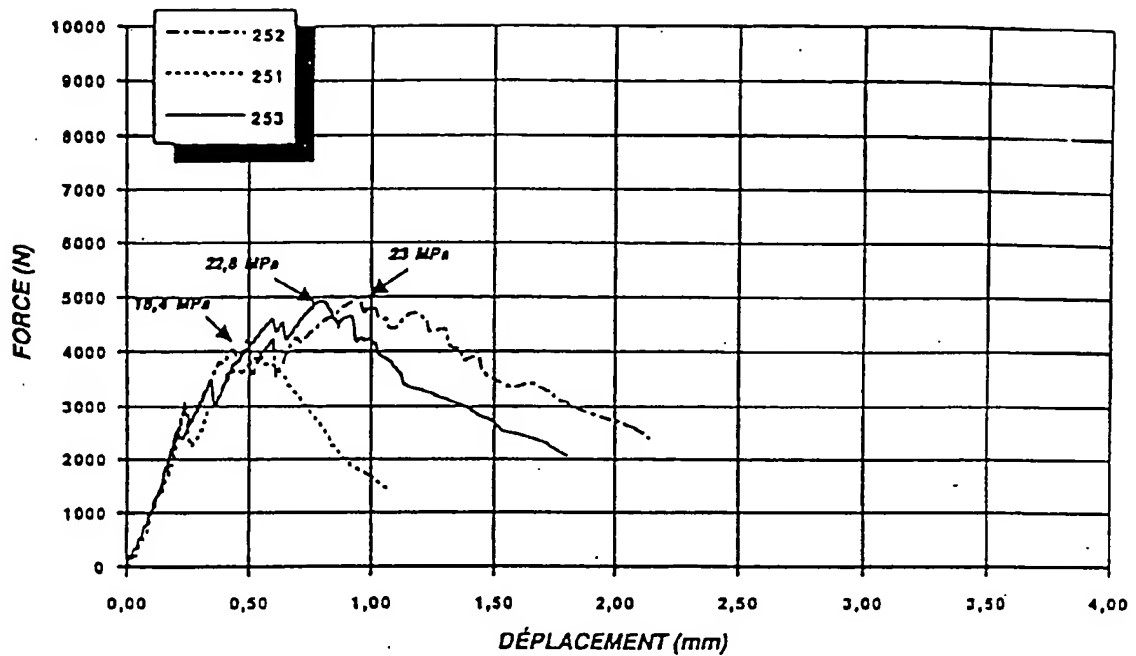


Figure 9 : Flexion 3 points. Matrice béton renforcée par 1% vol. fibres PEHD .
 $e/c = 0,25$ - Traitement thermique : 90°C / 48h

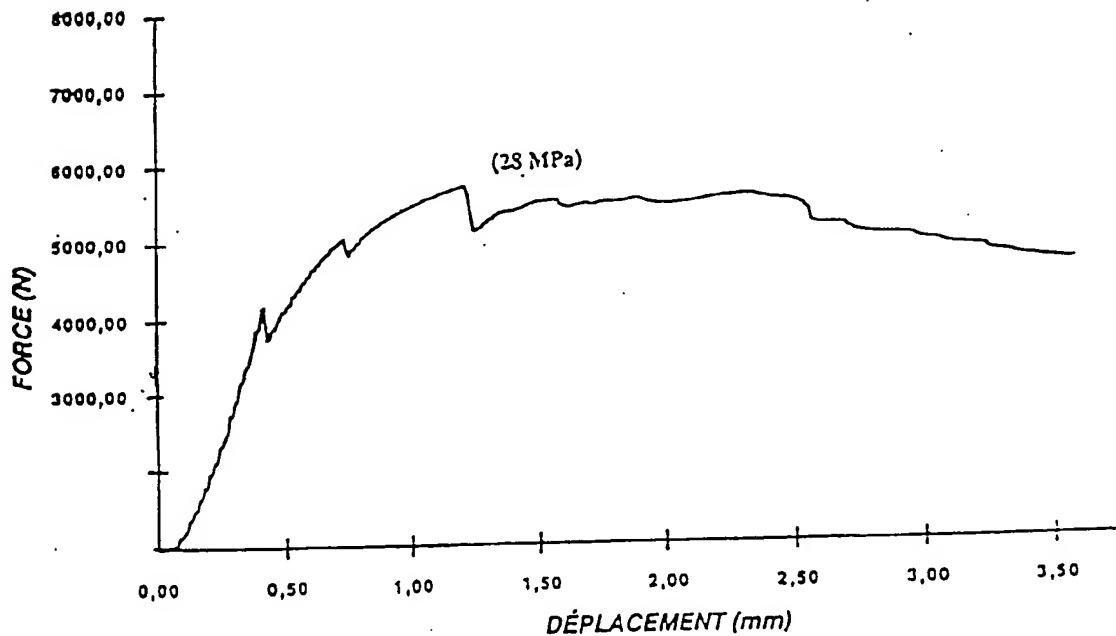


Figure 10 : Flexion 3 points. Effet d'un mélange de fibres organiques. Matrice
 béton renforcée par 4% vol. fibres APV : 2% vol. 1500 et 2% vol. 4000.
 $e/c = 0,25$ - Traitement thermique : 90°C / 48h

Fig 11

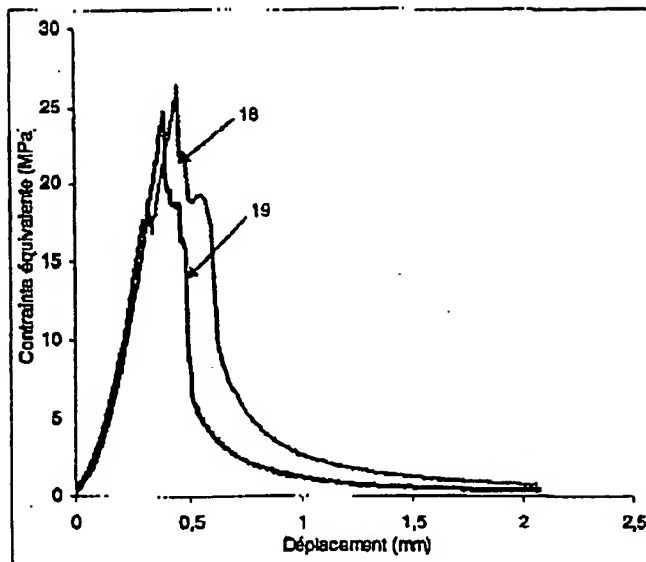


Fig 12

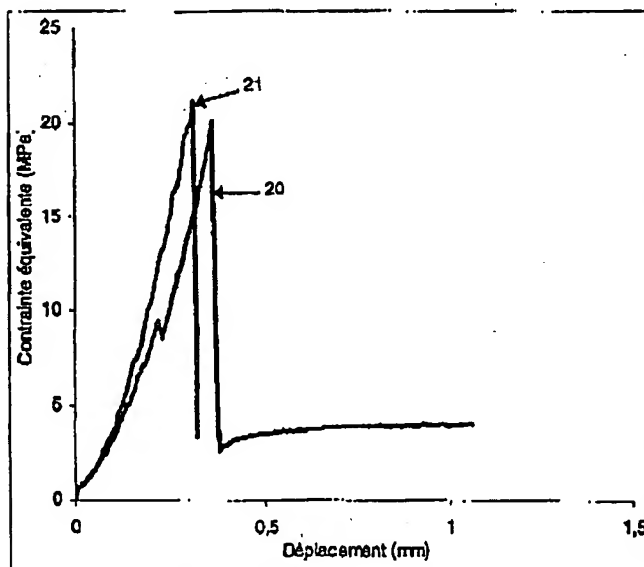


Fig 13

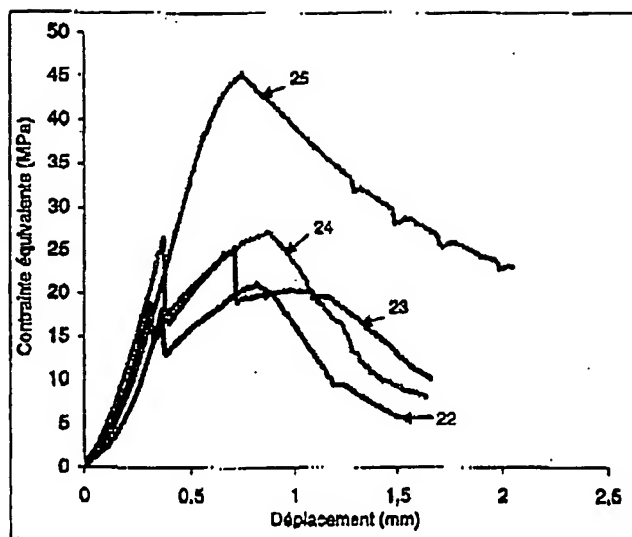


Fig 14

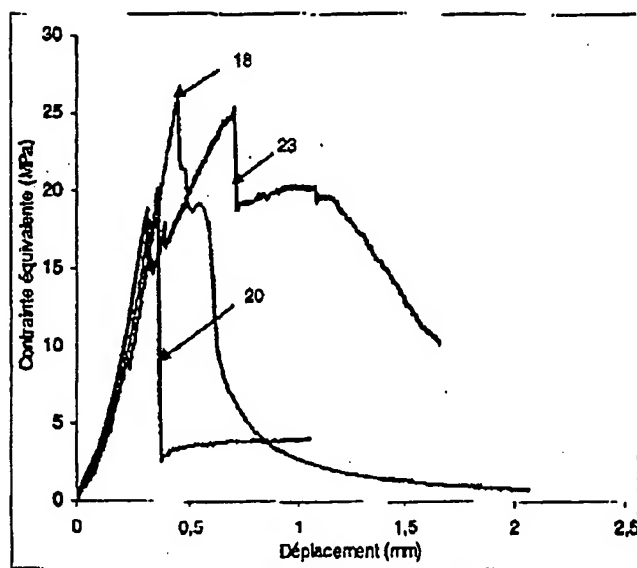
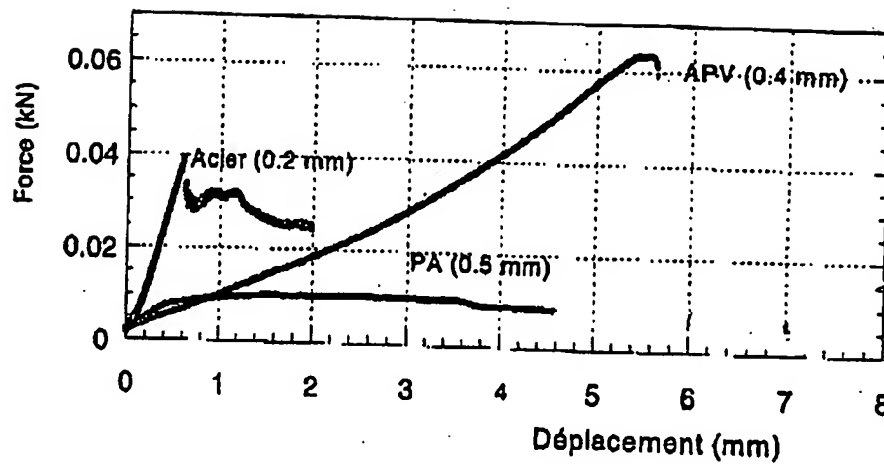


Fig 15



Courbes Force-Déplacement : essais de pull-out.

APV : contrainte critique > 8 MPa (rupture du fil après déformation plastique importante)
PA : contrainte critique = 2,8 MPa (glissement)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B28/02 C04B16/06 C04B40/00 //(C04B28/02,14:06,14:20,
14:38,16:06,18:08,20:10),(C04B28/02,14:06,14:20,14:38,16:06,
18:14,20:10)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 01316 A (BOUYGUES) 12 January 1995 (1995-01-12) cited in the application claims 1-3,6,8,12,19-21,29,34-38 ---	1,2,4,8, 9,19-23, 28,30-34
Y	FR 2 704 853 A (DIJON BETON) 10 November 1994 (1994-11-10) claims 1-7 ----- -/--	1,2,4,8, 9,19-23, 28,30-34



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 1999

Date of mailing of the international search report

11/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. .tional Application No
PCT/FR 99/01145

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 22, 28 May 1990 (1990-05-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 203792p, B. MAGYARI, ET AL.: page 330; XP000156863 abstract & HU 49 555 A (ID.) ---	1,25,26
A	WO 87 07597 A (AALBORG) 17 December 1987 (1987-12-17) claim 10 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 6, 8 February 1993 (1993-02-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 44482t, T. TAKADA, ET AL.: page 362; XP000352498 abstract & JP 04 300229 A (ID) ---	1,4
A	EP 0 220 649 A (KURARAY CO) 6 May 1987 (1987-05-06) claims 1,3 ---	1,4
A	EP 0 718 252 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 26 June 1996 (1996-06-26) claim 1 ---	1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 4, 28 January 1991 (1991-01-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 29129g, H. KUBOI ET AL.: page 315; XP000188168 abstract & JP 02 107546 A (ID.) ---	1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 8, 25 February 1991 (1991-02-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 68043u, T. SAKURAI, ET AL: page 379; XP000192666 abstract & JP 02 124753 A (ID.) ---	1,7
A	GB 2 259 700 A (NICHIAS CORP.) 24 March 1993 (1993-03-24) claim 1 ---	1,16

5

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/FR 99/01145

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 225 932 A (KURARAY CO.) 24 June 1987 (1987-06-24) claims 1,7 -----	1,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/01145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9501316 A	12-01-1995	FR 2707625 A FR 2708263 A AU 682198 B AU 7188894 A EP 0706502 A FI 956342 A JP 9500352 T NO 955359 A US 5503670 A	20-01-1995 03-02-1995 25-09-1997 24-01-1995 17-04-1996 14-02-1995 14-01-1997 01-03-1996 02-04-1996
FR 2704853 A	10-11-1994	NONE	
HU 49555 A		NONE	
WO 8707597 A	17-12-1987	CA 1308883 A AU 598003 B AU 7546187 A DE 3785913 A EP 0269715 A JP 1500263 T US 4979992 A AT 89536 T DK 63188 A JP 8032583 B	20-10-1992 14-06-1990 11-01-1988 24-06-1993 08-06-1988 02-02-1989 25-12-1990 15-06-1992 11-04-1988 29-03-1996
JP 04300229 A	23-10-1992	NONE	
EP 220649 A	06-05-1987	JP 1865066 C JP 5080425 B JP 62096354 A DK 502086 A	26-08-1994 09-11-1993 02-05-1987 22-04-1987
EP 718252 A	26-06-1996	CA 2165526 A JP 8225357 A US 5685902 A	20-06-1996 03-09-1996 11-11-1997
JP 02107546 A	19-04-1990	NONE	
JP 02124753 A	14-05-1990	JP 2610980 B	14-05-1997
GB 2259700 A	24-03-1993	JP 2538459 B JP 5058702 A DE 4229572 A FR 2681063 A US 5250601 A	25-09-1996 09-03-1993 11-03-1993 12-03-1993 05-10-1993
EP 225932 A	24-06-1987	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/FR 99/01145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C04B28/02 C04B16/06 C04B40/00 //(C04B28/02,14:06,14:20,14:38,16:06,18:08,20:10),(C04B28/02,14:06,14:20,14:38,16:06,18:14,20:10) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C04B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 95 01316 A (BOUYGUES) 12 janvier 1995 (1995-01-12) cité dans la demande revendications 1-3,6,8,12,19-21,29,34-38 ---	1,2,4,8, 9,19-23, 28,30-34
Y	FR 2 704 853 A (DIJON BETON) 10 novembre 1994 (1994-11-10) revendications 1-7 --- -/--	1,2,4,8, 9,19-23, 28,30-34
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 août 1999		11/08/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Daeleman, P

5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No
PCT/FR 99/01145

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 22, 28 mai 1990 (1990-05-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 203792p, B. MAGYARI, ET AL.: page 330; XP000156863 abrégé & HU 49 555 A (ID.) ---	1,25,26
A	WO 87 07597 A (AALBORG) 17 décembre 1987 (1987-12-17) revendication 10 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 6, 8 février 1993 (1993-02-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 44482t, T. TAKADA, ET AL.: page 362; XP000352498 abrégé & JP 04 300229 A (ID) ---	1,4
A	EP 0 220 649 A (KURARAY CO) 6 mai 1987 (1987-05-06) revendications 1,3 ---	1,4
A	EP 0 718 252 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 26 juin 1996 (1996-06-26) revendication 1 ---	1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 4, 28 janvier 1991 (1991-01-28) Columbus, Ohio, US; abstract no. 29129g, H. KUBOI ET AL.: page 315; XP000188168 abrégé & JP 02 107546 A (ID.) ---	1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 8, 25 février 1991 (1991-02-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 68043u, T. SAKURAI, ET AL.: page 379; XP000192666 abrégé & JP 02 124753 A (ID.) ---	1,7
A	GB 2 259 700 A (NICHIAS CORP.) 24 mars 1993 (1993-03-24) revendication 1 ---	1,16

5

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le internationale No
PCT/FR 99/01145

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 225 932 A (KURARAY CO.) 24 juin 1987 (1987-06-24) revendications 1,7 -----	1,17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/FR 99/01145

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9501316 A	12-01-1995	FR 2707625 A FR 2708263 A AU 682198 B AU 7188894 A EP 0706502 A FI 956342 A JP 9500352 T NO 955359 A US 5503670 A	20-01-1995 03-02-1995 25-09-1997 24-01-1995 17-04-1996 14-02-1995 14-01-1997 01-03-1996 02-04-1996
FR 2704853 A	10-11-1994	AUCUN	
HU 49555 A		AUCUN	
WO 8707597 A	17-12-1987	CA 1308883 A AU 598003 B AU 7546187 A DE 3785913 A EP 0269715 A JP 1500263 T US 4979992 A AT 89536 T DK 63188 A JP 8032583 B	20-10-1992 14-06-1990 11-01-1988 24-06-1993 08-06-1988 02-02-1989 25-12-1990 15-06-1992 11-04-1988 29-03-1996
JP 04300229 A	23-10-1992	AUCUN	
EP 220649 A	06-05-1987	JP 1865066 C JP 5080425 B JP 62096354 A DK 502086 A	26-08-1994 09-11-1993 02-05-1987 22-04-1987
EP 718252 A	26-06-1996	CA 2165526 A JP 8225357 A US 5685902 A	20-06-1996 03-09-1996 11-11-1997
JP 02107546 A	19-04-1990	AUCUN	
JP 02124753 A	14-05-1990	JP 2610980 B	14-05-1997
GB 2259700 A	24-03-1993	JP 2538459 B JP 5058702 A DE 4229572 A FR 2681063 A US 5250601 A	25-09-1996 09-03-1993 11-03-1993 12-03-1993 05-10-1993
EP 225932 A	24-06-1987	AUCUN	